

PARTIAL ENGLISH TRANSLATION OF JP06 211934 A

Claims:

1. A process for producing a water-absorbent  
5 resin having a reduced remaining monomer content,  
characterized in that when monomers containing an  
acrylate salt and/or acrylic acid as main components,  
and a crosslinking monomer, are polymerized in an aqueous  
solvent, followed by, if necessary, neutralization, to  
10 obtain a water-containing polymer which is then  
heat-dried to produce an absorbent resin in solid form,  
monomers having a dimer acid content of 0.5% by weight  
or lower in the acrylate salt and/or acrylic acid  
monomers are used.

15 2. The production process according to claim 1,  
when the dimer acid content is 0.35% by weight or lower.

3. The production process according to claim 1  
or 2, wherein said water-containing polymer is  
heat-dried by hot air at a temperature of from 110°C  
20 to 230°C.

4. The production process according to any of  
claims 1 to 3, wherein a surface of the resin obtained  
by heat-drying is subjected to heat surface crosslinking  
with a crosslinking agent having at least two groups  
25 capable of reacting with functional groups in the

polymer.

5. The production process according to any of claims 1 to 4, wherein the remaining monomer content in the water-absorbent resin obtained is 10 to 500 ppm.

5

Paragraph [0001] on column 1

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a process for producing a water-absorbent resin. More specifically, it relates to a process for producing a water-absorbent resin having a reduced content of residual monomer.

10

Paragraph [0004] on column 2

[Means of Solving Problems]

In view of the above-described problems, the present inventors have devoted themselves to study a method of reducing a remaining monomer content in a water-absorbent resin without using a compound which is normally unnecessary as a component of the water-absorbent resin, and as a result, their study has led to the present invention.

15

20

Paragraph [0006] on column 2

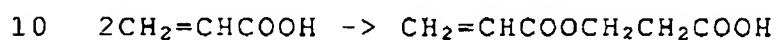
In the present invention, the dimer acid content in monomers containing an acrylate salt and/or acrylic

25

acid as main components is 0.5% or lower, preferably 0.35% or lower, and more preferably 0.3% or lower, based on weight. (The rest is omitted.)

5 Paragraph [0007] on column 2

In the present invention, the dimer acid means a dimer generated by addition reaction of two acrylic acid molecules as represented by the following formula:



This dimer acid is generated in the production of an acrylic acid monomer, but most of it is usually removed by distillation operation or the like. However, the  
15 dimer acid is gradually generated during the storage of acrylic acid or mixed monomers containing acrylic acid and an acrylate salt, and depending on storage conditions or atmospheric temperature (particularly in summer), the dimer acid content may reach an order of  
20 several percent by weight. Since the dimer acid has a polymerizable double bond, it is copolymerized with monomers such as an acrylate salt and/or acrylic acid by polymerization, and thereby introduced into a main chain polymer. At a stage after polymerization, it may  
25 cause less particularly critical problem and has been

overlooked. A difficult problem is that the dimer acid once introduced into a main chain polymer is decomposed by heat in the heat-drying of a water-containing polymer to produce acrylic acid again, which remains in a dried product as a remaining monomer. Further, the generation of acrylic acid by decomposition of the dimer acid will also occur when the surface of a resin obtained by heat-drying is subjected to heat surface crosslinking with a crosslinking agent having at least two groups capable of reacting with functional groups in the polymer.

Paragraph [0009] on column 3

In the present invention, mixed monomers containing acrylic acid and an acrylate salt are used, the ratio of acrylate salt to acrylic acid is usually 50 to 90 : 10 to 50 mol%, preferably 60 to 85 : 15 to 40 mol%. If the ratio of acrylate salt is smaller than 50 mol%, the tackiness of the water-containing polymer obtained is high, and therefore, it is difficult to heat-dry the water-absorbent resin with high workability. On the other hand, if the ratio is greater than 90 mol%, the pH of the water-absorbent resin obtained becomes alkaline, which is not preferred from the viewpoint of safety for human skin.

Paragraph [0015] on column 5

The amount of crosslinkable monomer is usually 0.001% to 10% by weight, preferably 0.01% to 5% by weight, and more preferably 0.05% to 2% by weight, relative to the total weight of monomers and a crosslinkable monomer. If the amount of crosslinkable monomer is smaller than 0.001% by weight, the water-absorbent resin obtained exhibits a small strength of gel after water absorption and becomes sol form. On the other hand, if the amount is greater than 10% by weight, the strength of gel becomes, in contrast, too high so that the absorption performance is deteriorated.

Paragraph [0016] on column 5

Together with monomers containing an acrylate salt and/or acrylic acid, any other polymerizable monomer can be used, if necessary, in combination. As said monomer, there can be mentioned, for example, unsaturated mono- or poly-carboxylic acids [methacrylic acid, crotonic acid, sorbic acid, maleic acid, itaconic acid, maleic anhydride, and the like], sulfinic acid group-containing monomers [aliphatic or aromatic vinylsulfonic acids such as vinylsulfonic acid, allylsulfonic acid, vinyltoluenesulfonic acid, and

styrenesulfonic acid; (meth)acrylsulfonic acids such as (meth)acrylic acid sulfoethyl and (meth)acrylic acid sulfopropyl; (meth)acrylamidesulfonic acids such as 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid; and the like], phosphoric acid group-containing polymerizable monomers [2-hydroxyethyl(meth)acryloylphosphate, phenyl-2-acryloyloxyethylphosphate, and the like], alkyl (C<sub>1</sub> to C<sub>8</sub>) esters of unsaturated carboxylic acids [methyl methacrylate and the like], (meth)acrylamide and derivatives thereof, vinyl acetate, and the like. The amount of any other monomer, relative to all the monomers, is usually 0% to 30%, preferably 0% to 20%, based on weight. If the amount of any other monomer is greater than 30% by weight, the absorption performance of the water-absorbent resin obtained is deteriorated.

Paragraph [0019] on column 6

The polymerization method in the present invention may be any of the methods previously known, and may include the aqueous solution polymerization method and the reverse-phase suspension polymerization method, both of which use a radical polymerization catalyst. Further, polymerization methods by irradiation of radiation rays, electron rays, ultraviolet rays, or the like can also be employed.

Paragraph [0022] on column 6

In the present invention, the solvent in the water-containing polymer is removed by heat drying.

5 The temperature for heat drying is usually from 110°C to 230°C, preferably from 120°C to 200°C, and more preferably from 120°C to 180°C. When the drying temperature is lower than 110°C, there is less possibility that the dimer acid is decomposed by heat

10 when heat drying to form acrylic acid again, but too much time is required for drying, which is inefficient. On the other hand, when the drying temperature is higher than 230°C, the degradation or thermal decomposition of the resin may occur, resulting in a lowering of

15 absorption performance. Further, the rapid decomposition of the dimer acid leads to an increase in the residual monomer content, even if the drying time is set to be short. The temperature during drying is not necessarily kept constant, and it is also possible

20 that treatment is carried out at higher temperatures (e.g., from 180°C to 200°C) in the first half where the water-containing polymer has a high water content, whereas treatment is carried out at relatively lower temperatures (e.g., from 130°C to 150°C) in the latter

25 half where the water-containing polymer becomes to have

a decreased water content.

Paragraph [0024] on columns 6 and 7

The method of drying may be any of the known methods.

5 For example, water-containing polymer is finely pulverized, if necessary, and then, .... (The rest is omitted.)

Paragraph [0025] on column 7

10 In the present invention, the surface of a solid like water absorbent resin obtained by pulverization and particle size control, if necessary, after heat drying, is subjected to heating surface crosslinking by an ordinary method with a crosslinking agent having  
15 at least two groups capable of reacting with functional groups in the polymer, thereby making it possible to produce a water absorbent resin having higher gel strength and improved absorption property. (snip) As  
20 the crosslinking agent used for the heating surface crosslinking, there can be mentioned, for example, polyglycidyl compounds such as ethylene glycol diglycidyl ether, glycerin-1,3-diglycidyl ether, glycerin triglycidyl ether, and polyethylene glycol diglycidyl ether; polyol compounds such as glycerin,  
25 ethylene glycol, and polyethylene glycol; and polyamine



compounds such as ethylenediamine and polyamide  
polyamine epichlorohydrin resins. In these  
crosslinking agents, preferred crosslinking agents are  
polyglycidyl compounds, polyol compounds, and  
5 polyamine compounds.

Paragraph [0041] on column 11

[Effects of Invention]

According to the present invention,

10 water-absorbent resins having the following effects can  
be produced:

(1) As can be seen from the results in Table 1,  
water-absorbent resins having a low remaining monomer  
content can be obtained;

15 (2) No side reactions may be caused at the time of heat  
drying, such as breakage of the main chain polymer or  
breakage of crosslinking points, as in the conventional  
methods for reducing a remaining monomer content, and  
therefore, water-absorbent resins having high  
20 absorption performance can be obtained;

(3) Water-absorbent resins having small amounts of  
water-soluble components can be obtained; and

(4) Water-absorbent resins having high safety can be  
obtained.

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

D6

特開平6-211934

(43) 公開日 平成6年(1994)8月2日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I
C08F 20/06	MLP	7242-4J
6/00	MFU	7242-4J

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全9頁)

(21) 出願番号 特願平5-23728

(22) 出願日 平成5年(1993)1月18日

(71) 出願人 000002288  
三洋化成工業株式会社  
京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 住谷 隆  
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(72) 発明者 伊達 雅志  
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(72) 発明者 田中 健治  
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂の製造法

(57) 【要約】

【構成】 ダイマー酸含量が0.5重量%以下のアクリル酸塩および／またはアクリル酸を主成分とする単量体および架橋性単量体を水溶媒中で重合し、必要により中和して得られる含水重合体を加熱乾燥する固体状吸水性樹脂の製造法。

【効果】 従来のものに比べ、残存モノマー含量および水可溶性成分量が低減された吸水性樹脂が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アクリル酸塩および／またはアクリル酸を主成分とする単量体および架橋性単量体を水溶液中で重合し、必要により中和して得られる含水重合体を加熱乾燥して固体状の吸水性樹脂を製造するに当り、アクリル酸塩および／またはアクリル酸単量体中のダイマー酸含量が 0.5 重量% 以下の単量体を使用することを特徴とする残存モノマー含量の低減された吸水性樹脂の製造法。

【請求項 2】 ダイマー酸含量が 0.35 重量% 以下である請求項 1 記載の製造法。

【請求項 3】 該含水重合体を 110℃～230℃の温度の熱風で加熱乾燥する請求項 1 または 2 記載の製造法。

【請求項 4】 加熱乾燥して得られた樹脂の表面を、重合体中の官能基と反応しうる基を少なくとも 2 個有する架橋剤により加熱表面架橋する請求項 1～3 いずれか記載の製造法。

【請求項 5】 得られる吸水性樹脂中の残存モノマー含量が 10～500ppm である請求項 1～4 いずれか記載の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は吸水性樹脂の製造法に関する。更に詳しくは、残存モノマー含量の低減された吸水性樹脂の製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、アクリル酸塩および／またはアクリル酸を主成分とする単量体および架橋性単量体を水溶液中で重合し、必要により中和して得られる含水重合体を加熱乾燥して得られる固体状吸水性樹脂中の残存モノマー含量を低減する方法として、重合後に還元性物質を添加・混合する方法（特開平 1-62317）、吸水性樹脂粉末に還元性物質の水溶液を混合して加熱処理する方法（特開平 4-106108）、重合後に過酸化合物および／またはアゾ化合物を添加・混合する方法（特開平 1-103644）、吸水性樹脂粉末にラジカル重合開始剤の水溶液を散布し加熱する方法（特開昭 64-24808）などが提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの方法では、残存モノマーは低減されるものの、加熱乾燥時に発生する過剰のラジカルによる主鎖ポリマーの切断や架橋点の切断などの副反応を引き起こすことがある。その結果、分子量の低下による吸収性能の低下や水可溶性成分量の増加という問題を生じる。更に、吸水機能を発現させる成分としては原理的に不必要な成分である、還元性物質、過酸化合物、アゾ化合物などの化合物を使用するため、製品中にこれらの化合物あるいはこれらの分解生成物が残存するという問題があり、使用する化合物の種類によっては安全性が問題となる場合がある。

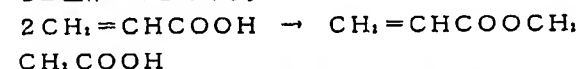
## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記問題点に鑑み、吸水性樹脂成分としては本来不必要な化合物を使用せずに、吸水性樹脂中の残存モノマー含量を低減させる方法について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0005】 すなわち本発明は、アクリル酸塩および／またはアクリル酸を主成分とする単量体および架橋性単量体を水溶液中で重合し、必要により中和して得られる含水重合体を加熱乾燥して固体状の吸水性樹脂を製造するに当り、アクリル酸塩および／またはアクリル酸単量体中のダイマー酸含量が 0.5 重量% 以下の単量体を使用することを特徴とする残存モノマー含量の低減された吸水性樹脂の製造法である。

【0006】 本発明においてアクリル酸塩および／またはアクリル酸を主成分とする単量体中のダイマー酸含量は重量基準で 0.5% 以下、好ましくは 0.35% 以下、更に好ましくは 0.3% 以下である。ダイマー酸含量が 0.5 重量% を超えると、吸水性樹脂中の残存モノマー含量が極端に増大し、安全性の点で問題となる。特に、吸水性樹脂が直接あるいは間接的に皮膚と接触する用途、例えば衛生用品（生理用ナプキンや子供用および大人用紙おむつなど）の吸収剤として使用される場合には、吸水性樹脂中の残存モノマー含量を低減することは重要である。ここでダイマー酸含量とは、後述する液体クロマトグラフィーを用いる方法で測定した値である。

【0007】 本発明においてダイマー酸とは、次式に示されるような 2 分子のアクリル酸が付加反応して生成する二量体のことである。



このダイマー酸はアクリル酸モノマー製造時に生成するが、通常蒸留操作などにより大部分が除去される。しかし、アクリル酸またはアクリル酸とアクリル酸塩の混合単量体を保存している期間中にダイマー酸が次第に生成し、保存条件や気温（特に夏場）によっては数重量% オーダーのダイマー酸含量にまで達することがある。ダイマー酸は重合性二重結合を有していることから、重合によりアクリル酸塩および／またはアクリル酸などの単量体と共重合して主鎖ポリマーに組み込まれてしまい、重合後の段階では特に大きな問題となることは少なく、見過ごされている。やっかいなことは、いったん主鎖ポリマーに組み込まれたダイマー酸が、含水重合体を加熱乾燥する際の熱により分解して再びアクリル酸を生成し、これが乾燥製品中の残存モノマーとして残留することである。さらに、ダイマー酸の分解によるアクリル酸の生成は、加熱乾燥して得られた樹脂の表面を重合体中の官能基と反応しうる基を少なくとも 2 個有する架橋剤により加熱表面架橋する際にも発生する。

【0008】 本発明においてアクリル酸の塩としては、

アルカリ金属塩（ナトリウム、カリウムなどの塩）、アンモニウム塩、アミン塩（メチルアミン、トリメチルアミンなどのアルキルアミン塩；トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミンの塩）およびこれらの二種以上が挙げられる。これらの内で好ましいものは、ナトリウム塩およびカリウム塩である。

【0009】本発明においてアクリル酸とアクリル酸塩との混合単量体を用いる場合、アクリル酸塩とアクリル酸の比率は通常50～90：10～50モル%、好ましくは60～85：15～40モル%である。アクリル酸塩の比率が50モル%未満の場合、得られる含水重合体の粘着性が大きく、そのため吸水性樹脂を作業性よく加熱乾燥し難い。一方90モル%を超えると、得られる吸水性樹脂のpHがアルカリ性となり人体の皮膚に対する安全性の点で好ましくない。

【0010】本発明において単量体としてアクリル酸を用いる場合、重合後に含水重合体をアルカリ性物質で部分中和するのが通常である。この中和に使用されるアルカリ性物質としては、アルカリ金属化合物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）、アルカリ金属炭酸塩（炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムなど）、アンモニア、アミン化合物（メチルアミン、トリメチルアミンなどのアルキルアミン；トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミンなど）およびこれらの二種以上が挙げられ、中和度は通常50～90モル%、好ましくは60～85モル%である。中和度が50モル%未満の場合、得られる含水重合体の粘着性が大きく、そのため吸水性樹脂を作業性よく加熱乾燥し難い。90モル%を超えると、得られる吸水性樹脂のpHがアルカリ性となり人体の皮膚に対する安全性の点で好ましくない。

【0011】本発明において吸水ゲルの強度向上のため、前記単量体と共に架橋性単量体を用いることができる。該架橋性単量体としては、（1）少なくとも2個の重合性二重結合を有する化合物および（2）少なくとも1個の重合性二重結合を有しかつ単量体（例えばアクリル酸のカルボキシル基）と反応性の官能基を少なくとも1個有する化合物が挙げられる。

【0012】上記（1）の化合物の例としては下記のもの挙げられる。

①ビス（メタ）アクリルアミド：N,N'-アルキレン（C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>）ビス（メタ）アクリルアミドたとえばN,N'-メチレンビスアクリルアミド。

②ポリオール類と不飽和モノまたはポリカルボン酸とのジまたはポリエステル：ポリオール類〔エチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールなど〕のジまたはトリ-（メタ）アクリル酸エステル：不飽和ポリエステル〔上記ポリオール類とマレイン酸などの不飽和酸との反応によって得られる〕およびジ-またはトリ-（メタ）アクリル酸エステル〔ポリエポキ

シドと（メタ）アクリル酸との反応によって得られる〕など。

③カルバミルエステル：ポリイソシアネート〔トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびNCO基含有プレポリマー（上記ポリイソシアネートと活性水素原子含有化合物との反応によって得られる）など〕とヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの反応によって得られるカルバミルエステル。

④ジまたはポリビニル化合物：ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルエーテル、ジビニルケトン、トリビニルベンゼンなど。

⑤ポリオール類のジまたはポリ-（メタ）アリルエーテル：ポリオール類〔アルキレングリコール、グリセリン、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンポリオール、炭水化物など〕のジまたはポリ-（メタ）アリルエーテルたとえばポリエチレングリコールジアリルエーテルおよびアリル化デンプン、アリル化セルロース。

⑥ポリカルボン酸のジまたはポリ-アリルエステル：ジアリルフタレート、ジアリルアジペートなど。

⑦不飽和モノまたはポリ-カルボン酸とポリオールのモノ（メタ）アリルエーテルとのエステル：ポリエチレングリコールモノアリルエーテルの（メタ）アクリル酸エステルなど。

⑧アリロキシアルカン類：テトラアリロキシエタン、ネオペンチルグリコールトリアリルエーテルなど。

【0013】（2）の化合物の例としては、（メタ）アクリル酸および／またはその他の共重合性単量体と反応性の基たとえばカルボキシル基、カルボン酸無水物基と反応性の基（ヒドロキシル基、エポキシ基、カチオン性基など）を含むエチレン性不飽和化合物が挙げられる。具体的には非イオン性基含有不飽和化合物たとえばヒドロキシル基含有不飽和化合物〔N-メチロール（メタ）アクリルアミドなど〕およびエポキシ基含有不飽和化合物〔グリシジル（メタ）アクリレートなど〕ならびにカチオン性基含有不飽和化合物、たとえば4級アンモニウム塩基含有不飽和化合物〔N, N, N-トリメチル-N-（メタ）アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリエチル-N-（メタ）アクリロイロキシエチルアンモニウムクロライドなど〕、および3級アミノ基含有不飽和化合物〔（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルなど〕などが挙げられる。

【0014】これらの架橋性単量体のうちで好ましいものは、（1）の架橋性単量体であり、更に好ましいものはビス（メタ）アクリルアミド、ポリオール類と不飽和モノカルボン酸とのジまたはポリ-エステルおよびアリロキシアルカンであり、特に好ましいものはN,N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テ

トラアリロキシエタンおよびネオペンチルグリコールトリアリルエーテルである。

【0015】架橋性単量体の量は、単量体および架橋性単量体の合計重量に対して通常0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%、更に好ましくは0.05~2重量%である。架橋性単量体の量が0.001重量%未満では、得られる吸水性樹脂は吸水後のゲルの強度が小さくゾル状になる。一方10重量%を超えると逆にゲルの強度が過大となり吸収性能が低下する。

【0016】アクリル酸塩および/またはアクリル酸からなる単量体と共に必要によりその他の重合性単量体を併用することができ、該単量体としては、例えば不飽和モノまたはポリカルボン酸〔メタクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸など〕、スルホン酸基を含有する単量体〔ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸などの脂肪族または芳香族ビニルスルホン酸；（メタ）アクリル酸スルホエチル、（メタ）アクリル酸スルホプロピルなどの（メタ）アクリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などの（メタ）アクリルアミドスルホン酸など〕、リン酸基を含有する重合性単量体〔2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェートなど〕、不飽和カルボン酸のアルキル（C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>）エステル〔メチルメタクリレートなど〕、（メタ）アクリルアミドおよびその誘導体、酢酸ビニルなどが挙げられる。その他の単量体の全単量体に対する量は、重量基準で通常0~30%、好ましくは0~20%である。その他の単量体の量が30重量%を超えると、得られる吸水性樹脂の吸収性能が低下する。

【0017】アクリル酸塩および/またはアクリル酸からなる単量体および必要によりその他の重合性単量体と共に、必要により多糖類をグラフトあるいは併用することができる。多糖類としては、例えばデンプン〔小麦デンプンなどの生デンプン；酸化デンプン、アルキルエーテル化デンプン、オキシアルキル化デンプンなどの加工デンプンなど〕、セルロース〔木材、葉、茎、種子毛などから得られるセルロース；アルキルエーテル化セルロース、有機酸エステル化セルロース、酸化セルロース、ヒドロキシアルキルエーテル化セルロースなどの加工セルロースなど〕等が挙げられる。多糖類の量は全単量体重量に対して、通常0~30重量%、好ましくは0~20重量%である。多糖類の量が30重量%を超えると、吸収性能が低下する。

【0018】本発明において重合は水溶媒中で実施されるが、必要により水溶性の有機溶剤を併用してもよく、例えば、低級アルコール（メタノール、エタノールなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）、シメチルスルホキシド、シメチルホルムアミドな

どが挙げられる。これらの水溶性有機溶剤の量は全溶媒量に対して通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

【0019】本発明における重合方法は、従来から知られている方法でよく、例えばラジカル重合触媒を用いた水溶液重合法、逆相懸濁重合法などが挙げられる。また、放射線、電子線、紫外線などを照射する重合方法をとることもできる。

【0020】ラジカル重合触媒を用いる方法（例えば水溶液重合法、逆相懸濁重合法など）において、重合触媒の例としては、アゾ化合物〔アゾビスシアノ吉草酸、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ハイドロクロライドなど〕、無機過酸化物〔過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなど〕、有機過酸化物〔過酸化ベンゾイル、クメンヒドロパーオキシド、コハク酸パーオキシドなど〕およびレドックス触媒〔アルカリ金属の亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム、アスコルビン酸などの還元剤とアルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化物などの酸化剤の組合せよりなるもの〕およびこれらの2種以上が挙げられる。

【0021】この重合触媒量は通常と同じでよく、例えば全重合性単量体および架橋性単量体の合計重量に基づいて通常0.0001~5重量%、好ましくは0.0005~1重量%である。その他の重合条件（重合濃度、重合開始温度、重合時間、熟成温度など）についても従来から公知の条件でよい。例えば、重合濃度は通常10~80重量%、好ましくは15~70重量%、更に好ましくは20~50重量%である。

【0022】本発明において含水重合体中の溶媒は加熱乾燥により除去される。加熱乾燥する温度は通常110~230℃、好ましくは120~200℃、更に好ましくは120~180℃である。乾燥温度が110℃未満の場合、加熱乾燥する際の熱によりダイマー酸が分解して再びアクリル酸を生成することは少ないが、乾燥に時間がかかりすぎて非効率的である。一方、乾燥温度が230℃を超えると、樹脂の劣化や熱分解を生じて吸収性能が低下する。更に、ダイマー酸の急速な分解により、たとえ乾燥時間を短くしても残存モノマー含量が増大する。なお乾燥中の温度は必ずしも一定に保つ必要はなく、含水重合体中の含水率が高い乾燥前半を高温（例えば、180~200℃）で処理し、含水率が少なくなった乾燥後期を比較的低い温度（例えば、130~150℃）で処理することも可能である。

【0023】乾燥時間は、含水重合体中の溶媒含量、乾燥温度、乾燥方法によって任意に選ぶことができ特に限定はないが、通常1~120分、好ましくは3~60分、更に好ましくは3~45分である。高温で乾燥する場合、乾燥時間が短いほど好ましい。

【0024】乾燥の方法は公知の方法でよく、例えば含水重合体を、必要により細かく碎断した後、多孔板、金

網、平板、ベルトなどの上に積層して熱風乾燥する方法、ロータリーキルンや流動乾燥機等により被乾燥物を流動させて熱風乾燥する方法、熱板もしくは熱ローラーの表面に含水重合体を薄膜状に接触させて加熱乾燥する方法、加熱減圧乾燥する方法、赤外線やマイクロウェーブにより乾燥する方法などが挙げられる。乾燥時間を短くするために、これら方法を2種以上組み合わせてもよい。本発明を実施する上で好ましい乾燥の方法は、含水重合体を他孔板、金網、平板、ベルトなどの上に積層して熱風乾燥する方法、ロータリーキルンや流動乾燥機等により被乾燥物を流動させて熱風乾燥する方法などの熱風乾燥方式である。なお、加熱乾燥して得られる固体状の吸水性樹脂は必ずしも絶乾状態である必要はなく、固体として取り扱うのに支障のない程度の水分（例えば、水分含量0.5～10重量%）を含有していてもよい。

【0025】本発明において、加熱乾燥後、必要により粉碎・粒度調整して得られた固体状の吸水性樹脂の表面を、重合体中の官能基と反応しうる基を少なくとも2個有する架橋剤により、通常の方法で加熱表面架橋せしめることによりさらに高いゲル強度と改質された吸収特性を有する吸水性樹脂を製造することができる。該加熱表面架橋に用いられる架橋剤としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン-1,3-ジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルなどのポリグリシジル化合物；グリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのポリオール化合物；エチレンジアミン、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂などのポリアミン化合物などが挙げられる。これらのうち好ましい架橋剤は、ポリグリシジル化合物、ポリオール化合物およびポリアミン化合物である。

【0026】このようにして得られる吸水性樹脂の残存モノマー含量は通常500ppm以下であり、さらに好ましい条件の選択により残存モノマー含量は400ppm以下となる。

【0027】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。ダイマー酸含量、残存モノマー含量、吸収量および水可溶性成分量は下記の方法により測定した。以下特に定めない限り、%は重量%を示す。

【0028】ダイマー酸含量：1リットルのメスフラスコに原料アクリル酸1.00gを入れ、蒸留水を加えて1リットルとし、測定試料とする。該試料を高速液体クロマトフィー〔Hi-Sep LC、(株)島津製〕に注入してダイマー酸のピーク面積を求める。別に既知濃度のダイマー酸水溶液から検量線（ダイマー酸量とピーク面積との関係グラフ）を作成し、この検量線から単量体中のダイマー酸含量を求める。

測定条件 カラム : SCR-1.01H、0.3MX7.9マル

展開溶媒 : 0.015% H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 精製水溶液

流速 : 0.5ml/min

サンプル注入量 : 100μl

検出器 : UV検出器、波長195nm

残存モノマー含量：300mlのビーカーに吸水性樹脂組成物1.0gを入れ、更に0.9%食塩水249.0gを加えて3時間攪拌する。ろ紙で抽出後のゲルをろ別した後のろ液を測定試料とする。試料溶液を高速液体クロマトグラフィーに注入して残存モノマーのピーク面積を求める。別に既知濃度のアクリル酸モノマー水溶液から検量線（モノマー量とピーク面積との関係グラフ）を作成し、この検量線から残存モノマー含量を求める。測定条件はダイマー酸含量の場合と同じ。

吸収量：250メッシュのナイロンネット製ティーバッグに吸水性樹脂組成物1.0gを入れ、0.9%食塩水中に1時間浸して吸収させ、15分間水切りを行った後、増加重量を測定し、この値を吸収倍率とした。

水可溶性成分量：特開昭62-54751号公報明細書に記載の方法により、3時間抽出後の水可溶性成分量を測定した。

【0029】実施例1

温度計および窒素ガス導入管付きの反応容器にダイマー酸含量が0.18%のアクリル酸100gおよびN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.2gと脱イオン水300gを仕込み、攪拌しながら内容物の温度を10℃に保った。内容物に窒素ガスを通入して溶存酸素量を1ppm以下とした後、過酸化水素0.005g、アスコルビン酸0.0025gおよび2,2'-アゾビス（アミジノプロパン）ハイドロクロライド0.1gを添加して重合を開始させた。約5時間重合することにより得られた含水重合体を目皿付きのエクストルーダーで混練しながら35%の水酸化ナトリウム水溶液116gを添加してアクリル酸の73モル%を中和すると同時に1cm<sup>3</sup>以下の小片に碎断した。この中和された含水重合体を金網の上に厚さ2cm程度に積層して140～150℃で45分間熱風乾燥した。得られた乾燥物を、20～100メッシュの粒度に粉碎し本発明の吸水性樹脂組成物（1）を得た。この樹脂の残存モノマー含量、吸収量および水可溶性成分量を測定した結果を表1に示す。また、ダイマー酸含量および残存モノマー含量を示す液体クロマトフィーのチャートをそれぞれ図1および図2に示す。

【0030】実施例2～4

実施例1において、単量体中のダイマー酸含量を表1に示す量に変化させる以外は実施例1と同様にして本発明の吸水性樹脂組成物（2）～（4）を得た。この樹脂の残存モノマー含量、吸収量および水可溶性成分量を測定した結果を表1に示す。

【0031】実施例5

実施例1と同様にして得られた中和された含水重合体

を、190℃に加熱したドラムドライヤー表面に薄膜状に延伸して5分間乾燥した。得られた乾燥物を20~100メッシュの粒度に粉碎し本発明の吸水性樹脂組成物(5)を得た。この樹脂の残存モノマー含量、吸収量および水可溶性成分量を測定した結果を表1に示す。

#### 【0032】実施例6

実施例1と同様にして得られた樹脂組成物100gの粒子表面に、エチレングリコールジグルシジルエーテルの10%水溶液3gを均一にスプレー添加し、140℃で20分間加熱処理して表面架橋された吸水性樹脂組成物(6)を得た。この樹脂の残存モノマー含量、吸収量および水可溶性成分量を測定した結果を表1に示す。

#### 【0033】実施例7

容量1リットルのステンレス製反応容器にアクリル酸ナトリウム78gとアクリル酸22gを仕込んだ。この単量体中のダイマー酸含量は0.18%であった。更にN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.2gおよび脱イオン水186gを仕込み、攪拌・混合しながら内容物の温度を10℃に保った。内容物に窒素を流入して溶存酸素量を1ppm以下とした後、過酸化水素0.005g、アスコルビン酸0.0025gおよび2,2'-アゾビス(アミジノプロパン)ハイドロクロライド0.2gを添加して重合を開始させた。約5時間重合することにより得られた含水重合体をゲル碎断機(朋来鉄工製)を用いて1cm<sup>2</sup>以下の小片に碎断した後、金網の上に厚さ約2cmに積層して140~150℃で45分間熱風乾燥した。得られた乾燥物を、20~100メッシュの粒度に粉碎し本発明の吸水性樹脂組成物(7)を得た。この樹脂の残存モノマー含量、吸収量および水可溶性成分量を測定した結果を表1に示す。

#### 【0034】実施例8

200mlのフラスコ中で、アクリル酸32.7g、脱イオン水39.3gを仕込み、20~30℃に冷却しながら48%水酸化ナトリウム水溶液28.0gを攪拌下に徐々に滴下してアクリル酸の74モル%を中和した後、ダイマー酸含量をチェックしたところ0.18%であった。この単量体水溶液にN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.033gを溶解し、次に、過硫酸カリウム0.1gを加えて室温で溶解した後、窒素ガスを流入することにより溶液中の溶存酸素量を1ppm以下とした。還流冷却器を取り付けた1リットルのフラスコにn-ヘキサン400gを仕込み、ソルビタンモノステアレート5gを溶解させた後、窒素ガスを流入することにより溶

液中の溶存酸素量を1ppm以下とした。次いで、温浴により温度を約60℃に保持し、攪拌しながら、前述の過硫酸カリウムを含有した重合性単量体水溶液を滴下して約3時間重合を行い、更に2時間熟成した。その後重合分散液から含水重合体をろ別し、さらに遠心脱水機でn-ヘキサンを除去してパール状の含水重合体を得た。この含水重合体を140~150℃で40分間熱風乾燥することにより本発明の吸水性樹脂組成物(8)を得た。この樹脂の残存モノマー含量、吸収量および水可溶性成分量を測定した結果を表1に示す。

#### 【0035】比較例1

実施例1において、ダイマー酸含量が0.77%の単量体を使用する以外は実施例1と同様にして比較の吸水性樹脂組成物(イ)を得た。この樹脂の性能測定結果を表1に併記する。また、ダイマー酸含量および残存モノマー含量を示す液体クロマトフィーのチャートを図1および図2に示す。

#### 【0036】比較例2

比較例1において、中和された含水重合体に重亜硫酸ソーダ0.8gを水10gに溶解した水溶液を添加する以外は比較例1と同様にして比較の吸水性樹脂組成物(ロ)を得た。この樹脂の性能測定結果を表1に併記する。

#### 【0037】比較例3

実施例1において、ダイマー酸含量が0.93%の単量体を使用し、更に中和された含水重合体に重亜硫酸ソーダ1.0gを水10gに溶解した水溶液を添加する以外は実施例1と同様にして比較の吸水性樹脂組成物(ハ)を得た。この樹脂の性能測定結果を表1に併記する。

#### 【0038】比較例4

実施例7において、ダイマー酸含量が0.93%の単量体を使用する以外は実施例7と同様にして比較の吸水性樹脂組成物(ニ)を得た。この樹脂の性能測定結果を表1に併記する。

#### 【0039】比較例5

実施例8において、ダイマー酸含量が0.86%の単量体を使用する以外は実施例8と同様にして比較の吸水性樹脂組成物(ホ)を得た。この樹脂の性能測定結果を表1に併記する。

#### 【0040】

40 【表1】

		単量体中の ダイマー酸 含量 (%)	残存モノマー 含量 (ppm)	水可溶性成分量 (%)	吸収量 (g/g)
実 施 例	1	0.18	240	3.2	59
	2	0.09	110	3.0	60
	3	0.34	340	3.5	57
	4	0.47	480	3.8	57
	5	0.18	180	3.0	61
	6	0.18	260	3.3	58
	7	0.18	390	7.3	68
	8	0.18	360	5.1	58
比 較 例	1	0.77	1020	4.2	57
	2	0.77	310	11.2	49
	3	0.93	250	16.1	47
	4	0.93	1380	8.2	55
	5	0.86	1260	6.3	57

## 【0041】

【発明の効果】本発明により次のような効果を有する吸水性樹脂を製造することが出来る。

①表1の結果からも明らかなように、残存モノマー含量の少ない吸水性樹脂を得ることが出来る。

②従来の残存モノマー低減法のように、加熱乾燥時に主鎖ポリマーの切断や架橋点の切断などの副反応を引き起こすことがないため、吸収性能の高い吸水性樹脂を得ることが出来る。

③水可溶性成分量の少ない吸水性樹脂を得ることが出来る。

④安全性の高い吸水性樹脂を得ることが出来る。

【0042】上記効果を奏することから、本発明の製造法により得られる本発明の吸水性樹脂は、吸収性当材、

衛生材料（子供用および大人用紙おむつ、生理用ナプキン、失禁用パッド等）などの人体に接する用途；青果物の鮮度保持材、肉類や魚介類のドリップ吸収材、保冷材などの食品類と接する用途；土壌保水剤や種子コーティング剤などの作物や種子と接する用途；内装建材の結露防止などの人間が触れる用途など、各種用途に有用である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例1および比較例1における単量体（原料アクリル酸）中のダイマー酸含量を示す液体クロマトグラフィーのチャートである。

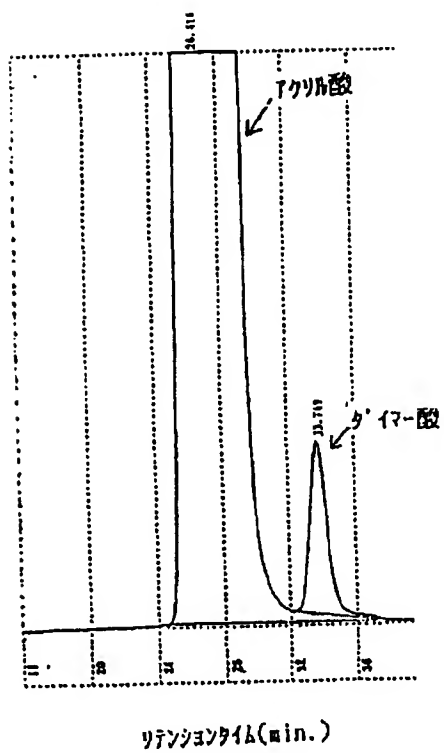
【図2】図2は実施例1および比較例1における製品中の残存アクリル酸モノマー含量を示す液体クロマトグラフィーのチャートである。



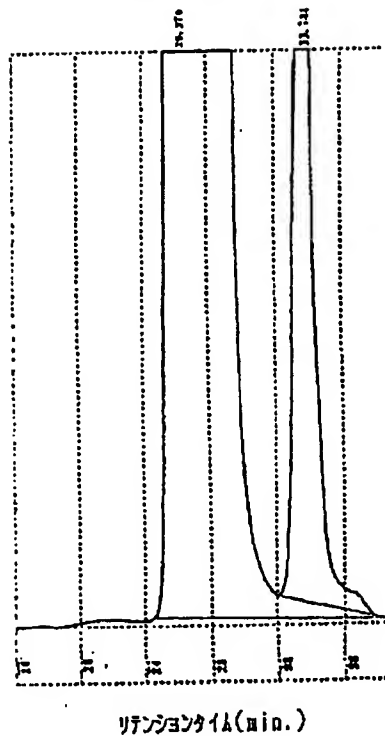
〔図1〕

原料アクリル酸中のダイマー酸含量  
を示す液体クロマトフィーチャート

実施例 1



比較例 1

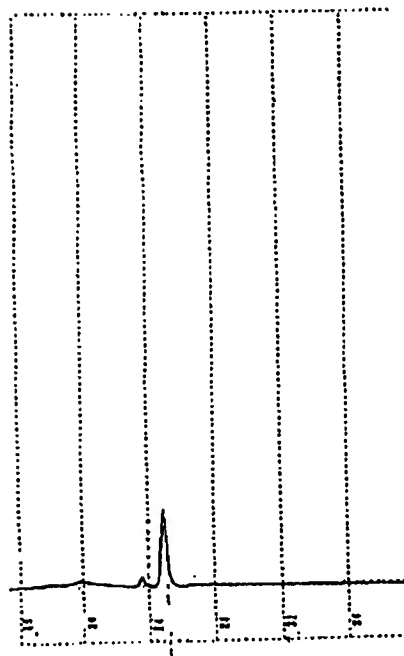


【図2】

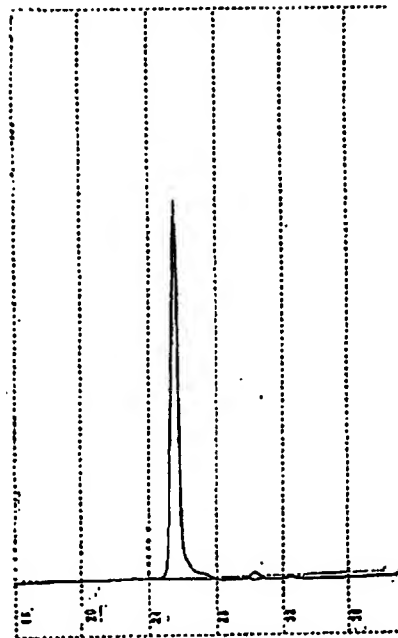
製品中の残存アクリル酸モノマー含量  
を示す液体クロマトフィーチャート

実施例 1

比較例 1



リテンションタイム(min.)



リテンションタイム(min.)